



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03193872 A**(43) Date of publication of application: **23.08.91**

(51) Int. Cl.

C23C 14/40
G11B 5/85
(21) Application number: **01332255**(71) Applicant: **TDK CORP**(22) Date of filing: **21.12.89**
(72) Inventor: **MORITA HARUYUKI**
KITAHARA YOSHIMI
UNO YASUSHI
**(54) HIGH-FREQUENCY SPUTTERING METHOD AND
 PRODUCTION OF MAGNETIC RECORDING
 MEDIUM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnetic layer uniform in thickness and magnetic characteristic at the time of simultaneously forming a film by sputtering on both principal planes of a substrate by deviating the sputtering frequency on one side of the substrate from that on the other side by a specified frequency.

CONSTITUTION: A target is respectively opposed to the principal planes of a substrate, and a film is simultaneously formed on both principal planes of the

substrate by high-frequency sputtering. In this case, when the frequency of the high-frequency sputtering performed on one principal plane of the substrate is estimated at f_A MHz and that on the other principal plane at f_B MHz, $0.0032|f_A - f_B| \leq 20.013$, $f_A = 13.56000 \pm 0.00678$ and $f_B = 13.56000 \pm 0.00678$ must be fulfilled. When $|f_A - f_B|$ is less than the above-mentioned range, the uniformity in the film thickness is affected by the mutual intervention between the electric fields on both sides of the substrate, and the upper limit of $|f_A - f_B|$ is obtained from the above-mentioned ranges of f_A and f_B .

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-193872

⑬ Int. Cl.⁵

C 23 C 14/40
G 11 B 5/85

識別記号

C

庁内整理番号

9046-4K
7177-5D

⑭ 公開 平成3年(1991)8月23日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 高周波スパッタ法および磁気記録媒体の製造方法

⑯ 特 願 平1-332255

⑰ 出 願 平1(1989)12月21日

⑱ 発 明 者 森 田 治 幸 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社社内

⑲ 発 明 者 北 原 善 見 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社社内

⑳ 発 明 者 宇 野 泰 史 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社社内

㉑ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 石井 陽一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高周波スパッタ法および
磁気記録媒体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板のそれぞれの主面に対向してターゲットを設け、高周波スパッタ法により前記基板の両主面に同時にスパッタ膜を形成するに際し、

前記基板の一方の主面側において行なわれる高周波スパッタの周波数を f_A MHzとし、前記基板の他方の主面側において行なわれる高周波スパッタの周波数を f_B MHzとしたとき、

$$0.003 \leq |f_A - f_B| \leq 0.013$$

$$f_A = 13.56000 \pm 0.00678$$

$$f_B = 13.56000 \pm 0.00678$$

とすることを特徴とする高周波スパッタ法。

(2) 前記基板をターゲットに対して移動させながらスパッタ膜を形成する請求項1に記載の高周波スパッタ法。

(3) 反応性スパッタ法である請求項1または2に記載の高周波スパッタ法。

(4) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を主成分とする磁性層を剛性基板上に形成する工程において、請求項1ないし3のいずれかに記載の高周波スパッタ法を用いることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、高周波スパッタ法およびこれを用いて磁性層を形成する磁気記録媒体の製造方法に関する。

<従来の技術>

計算機等に用いられる磁気ディスク駆動装置には、剛性基板上に磁性層を設層したハードタイプの磁気ディスクと浮上型磁気ヘッドとが用いられている。

このような磁気ディスク駆動装置においては従来、塗布型の磁気ディスクが用いられていたが、磁気ディスクの大容量化に伴い、磁気特性、記録密度等の点で有利なことから、スパッタ法等の気相成膜法等により設層される連続薄膜型の磁性層を有する薄膜型磁気ディスクが用いられるようになってきている。

薄膜型磁気ディスクとしては、A₂系のディスク状金属板にNi-P下地層をめっきにより設層するか、あるいはこの金属板表面を酸化してアルマイトを形成したものを基板とし、この基板上にCr層、Co-Ni等の金属磁性層、さらにC等の保護潤滑膜をスパッタ法により順次設層して構成されるものが一般的である。

また、Co-Ni等の金属磁性層の耐食性や

4は、通常、複数設けられる。

装填孔4の基板ホルダ3表面における開口部の直径は、基板2の直径とほぼ同程度とされる。また、装填孔4の外周側面の中央部には溝41が設けられている。

磁気ディスク基板2は、装填孔4の開口部から挿入され、装填孔4の溝41に遊嵌状態にて保持される。

基板2が装填された基板ホルダ3は不活性ガスを含む真空槽中に搬送され、基板2はその径方向に進行しながら両主面にスパッタ膜が形成される。このとき形成されるスパッタ膜は、目的とする磁性層そのものの場合もあるが、例えば γ -Fe₂O₃磁性層を形成する場合は、Fe₂O₃膜や α -Fe₂O₃膜など、前駆化合物膜の場合もある。

スパッタターゲットは、基板の両主面にそれぞれ対向して配置され、それぞれのターゲットには独立して高周波電界が印加される。

このとき、基板の両側にはそれぞれの高周

波電界を向上させて信頼性を高めるために、特開昭62-43819号公報、同63-175219号公報に記載されているような酸化鉄を主成分とする連続薄膜型の磁性層も提案されている。この磁性層もスパッタ法により形成される。

磁気ディスクとしては、磁性層を基板の両主面に設けた両面記録型のものが主に用いられている。

<発明が解決しようとする課題>

両面記録型の磁気ディスクにおいて、磁性層をスパッタ法により形成する場合、例えば第3図および第4図に示されるような基板ホルダが用いられる。

第3図は基板ホルダ3に基板2が保持された状態を示す正面図である。また、第4図は、第3図のIV-IV線断面図である。

これらの図において、板状の基板ホルダ3には装填孔4が設けられている。なお、装填孔

波電界に対応するプラズマが発生する。しかし、基板2を貫通する中心孔21が存在するため、基板近傍でこれらの電界が相互干渉を起こし、プラズマ放電が不安定となる。このため、スパッタ速度が不安定となってしまう。

一方、基板ホルダ3は、スパッタ中、基板2の径方向に進行しているため、スパッタ速度が不安定となることにより厚さの不均一なスパッタ膜が形成されてしまうことになる。

また、Fe₂O₃膜を形成する場合のように酸化雰囲気中で反応性スパッタを行なう際には、スパッタ速度が変動するとスパッタ膜の酸化度が部分的に異なることになり、磁気特性が不均一となる。

このような問題を軽減するために、基板中心孔21には栓5が嵌入され、基板2両側の電界の相互干渉を防いでいる。

しかし、第3図に示すような基板ホルダでは、基板2と基板ホルダ3との間に基板-基板ホルダ間隙42が必然的に生じる。

基板両側の高周波電界は、この間隙を介してやはり相互干渉するため、上記した問題を避けることは困難である。

また、基板ホルダ3は真空槽を完全に分断しているわけではないので、基板ホルダ3の上部や下部などにおいて電界の相互干渉が生じてしまう。

本発明は、このような事情からなされたものであり、高周波スパッタ法により基板両主面にスパッタ膜を同時形成する際に、スパッタ膜の膜厚および特性を均一にすることができる高周波スパッタ法と、この高周波スパッタ法を用いて連続薄膜型の磁性層を形成することにより、磁性層の厚さおよび磁気特性が均一である磁気記録媒体を得る方法を提供することを目的とする。

(4) γ - Fe_2O_3 を主成分とする磁性層を剛性基板上に形成する工程において、上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の高周波スパッタ法を用いることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

<作用>

本発明では、基板の両主面上に同時にスパッタ膜を形成するに際し、基板の一方の側のスパッタ周波数と他方の側のスパッタ周波数とを所定の周波数ずらして高周波スパッタを行なう。

このため、第3図および第4図に示すようにスパッタ時に基板-基板ホルダ間隙が存在していても、基板両側の電界同士が有害な相互干渉を起こすことがない。

従って、基板をターゲットに対して移動しながらスパッタを行なう場合でも、厚さの均一なスパッタ膜が得られる。

<課題を解決するための手段>

このような目的は、下記(1)～(4)の本発明により達成される。

(1) 基板のそれぞれの主面に対向してターゲットを設け、高周波スパッタ法により前記基板の両主面に同時にスパッタ膜を形成するに際し、

前記基板の一方の主面側において行なわれる高周波スパッタの周波数を f_a MHzとし、前記基板の他方の主面側において行なわれる高周波スパッタの周波数を f_b MHzとしたとき、

$$0.003 \leq |f_a - f_b| \leq 0.013$$

$$f_a = 13.56000 \pm 0.00678$$

$$f_b = 13.56000 \pm 0.00678$$

とすることを特徴とする高周波スパッタ法。

(2) 前記基板をターゲットに対して移動させながらスパッタ膜を形成する上記(1)に記載の高周波スパッタ法。

(3) 反応性スパッタ法である上記(1)または(2)に記載の高周波スパッタ法。

また、酸素や窒素等の反応性ガスを用いる反応性スパッタに適用する場合、組成の均一なスパッタ膜が得られる。

そして、本発明の高周波スパッタ法を連続薄膜型の磁性層形成に適用すれば、厚さおよび磁気特性が均一な磁性層が得られる。

<具体的構成>

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明では、基板のそれぞれの主面に対向してターゲットを設け、高周波スパッタ法により基板の両主面に同時にスパッタ膜を形成する。

スパッタ法は、真空槽中に不活性ガスのプラズマを発生させ、このプラズマ中の陽イオンを電界で加速してターゲットに衝突させ、ターゲットから飛散した原子や分子をターゲットに対向して配置された基板表面に堆積させる方法である。

スパッタ法では、通常、ターゲットを陰極とし、基板や真空槽の壁面などを陽極とするか、あるいは陽極を独立して設け、これらの間に電界を形成する。

高周波スパッタ法では、陰極と陽極との間に交番電界を印加する。

本発明では、このような高周波スパッタ法を用いて基板の両主面に同時にスパッタ膜を形成するため、基板の両主面のそれぞれに対向してターゲットを設け、それぞれのターゲットごとに交番電界を印加する。

本発明でスパッタの周波数とは、この交番電界の周波数を意味する。

そして、本発明では、基板の一方の主面側において行なわれる高周波スパッタの周波数を f_A MHz とし、基板の他方の主面側において行なわれる高周波スパッタの周波数を f_B MHz としたとき、

$$0.003 \leq |f_A - f_B| \leq 0.013$$

$$f_A = 13.56000 \pm 0.00678$$

第1図に示す基板ホルダ3が前述した第3図に示す基板ホルダ3と異なるのは、装填孔4近傍に、基板2に向かって厚さが減少するテーパ部31を設けてある点である。

このテーパ部31を設けることにより、スパッタ時に基板2表面が基板ホルダ3の陰になることが防止され、均一なスパッタ膜を形成することができる。また、基板2近傍のガス流の乱れが防止され、やはりスパッタ膜の均一性を向上させることができる。

本発明では、第1図および第3図に示されるような基板ホルダ3を用い、基板2を径方向に移動させながらスパッタを行なえばよい。また、基板2の中心孔21を、円盤状の栓5により塞ぐことが好ましい。第1図に示されるように、栓5の外周部には基板に向かって厚さが減少するテーパ部51が設けられることが好ましい。このテーパ部51の作用は、上記したテーパ部31と同様である。

γ -Fe₂O₃を主成分とする連続薄膜型の磁性層

$$f_B = 13.56000 \pm 0.00678$$

とし、好ましくは

$$0.005 \leq |f_A - f_B| \leq 0.010$$

とする。

f_A および f_B は、高周波スパッタ装置において通常用いられる範囲に設定した。

$|f_A - f_B|$ が上記範囲未満であると、基板両側の電界同士の相互干渉がスパッタ膜の厚さの均一性に影響するようになる。

また、 $|f_A - f_B|$ の上限は、上記した f_A および f_B の範囲から求められたものである。

本発明の磁気記録媒体の製造方法では、 γ -Fe₂O₃を主成分とする連続薄膜型の磁性層形成に上記した高周波スパッタ法を用いる。

高周波スパッタに限しては、第1図に示される基板ホルダ3を用いることが好ましい。

第1図は、基板ホルダ3に基板2が装填された状態を示す正面図である。また、第2図は、第1図のII-II線断面図である。

は、直接法または間接法により形成される。

直接法は、まずスパッタ法によりFe₂O₃膜を形成し、これを酸化して γ -Fe₂O₃膜を得る方法である。

直接法においてFe₂O₃膜を形成する方法としては、Feを主成分とするターゲットを用いてO₂ガスを含有するArガス雰囲気中にて反応性スパッタを行なう直接酸化法、ターゲットに α -Fe₂O₃を用いて還元性雰囲気にてスパッタを行なう直接還元法、ターゲットにFe₂O₃を用いて中性雰囲気中にてスパッタを行なう直接中性法が挙げられる。

これらのうち直接酸化法は、スパッタ制御が容易で成膜速度が高いことなどから最も好ましい。

また、間接法は、O₂ガスを含有するArガス雰囲気中において、Feを主成分とするターゲットを用いて反応性スパッタを行なって α -Fe₂O₃膜を形成し、これを還元してFe₂O₃膜とし、さらに酸化を行なって γ -Fe₂O₃膜を得る

方法である。

本発明を直接法に適用する場合、 Fe_3O_4 膜を形成する際のスパッタ法に上記した高周波スパッタ法を適用する。

また、本発明を間接法に適用する場合、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜を形成する際のスパッタ法に上記した高周波スパッタ法を適用する。

なお、これらの方法において、高周波スパッタ法としては高周波マグネトロンスパッタ法を用いることが好ましい。

本発明はこれらのいずれの方法に適用した場合でも効果を発揮する。

なお、直接法による Fe_3O_4 薄膜形成の詳細は電子通信学会論文誌 '80/9 Vol. J63-C No. 9 p. 609-616 に記載されており、これに準じて磁性層の形成を行なうことが好ましい。

磁性層の層厚は、生産性、磁気特性等を考慮して、500～3000 Å 程度とすることが好ましい。

このような磁性層が表面に形成される剛性基

次いで、このガラス基板表面をメカノケミカルポリッシングにより平滑化した。メカノケミカルポリッシングには、コロイダルシリカを含む研磨液を用いた。

研磨後のガラス基板の表面粗さ R_{max} は 50 Å であった。

洗浄後のガラス基板表面に、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を主成分とする磁性層を直接酸化法により形成した。

まず、 Ar ガス雰囲気中にて予備スパッタを行ない、ターゲット表面の酸化膜を除去した。

なお、ターゲットには、1 wt% Co-Fe 合金を用いた。

次いで、 O_2 ガスを導入して反応性スパッタを行ない、基板の両主面に Fe_3O_4 膜を同時に成膜した。

この反応性スパッタは、第1図に示すように基板ホルダ3中に基板2を保持し、高周波マグネトロンスパッタにより行なった。

なお、基板ホルダ3の装填孔4の直径は

板としては、下地層などを設層する必要がなく製造工程が簡素になること、また、研磨が容易で表面粗さの制御が簡単であること、磁性層の形成時およびその表面粗さ制御のための熱処理に耐えることなどから、ガラスを用いることが好ましい。

ガラスとしては、強化ガラス、特に、化学強化法による表面強化ガラスを用いることが好ましい。

また、磁性層上には、有機化合物を含有する潤滑膜や無機保護膜などを設けてもよい。

<実施例>

以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

外径130 mm、内径40 mm、厚さ1.9 mmのアルミノケイ酸ガラス基板を研磨し、さらに化学強化処理を施した。化学強化処理は、450℃の溶融硝酸カリウムに10時間浸漬することにより行なった。

133.0 mmとし、溝41の深さは1.0 mmとした。従って、基板-基板ホルダ間隙は4.0 mmであった。

また、基板2の中心孔21は、栓5により塞いだ。

そして、基板2を装填した基板ホルダ3を、基板2の径方向に移動させながらスパッタを行なった。

基板の一方の側のスパッタ周波数を f_1 MHz とし、他方の側のスパッタ周波数を f_2 MHz とし、 f_1 および f_2 を表1に示すように変化させて複数の Fe_3O_4 膜を形成した。各膜形成の際の $|f_1 - f_2|$ 、 f_1 および f_2 を表1に示す。

各 Fe_3O_4 膜について、下記測定を行なった。

(Fe_3O_4 膜の比抵抗 ρ)

四端針法により測定した。測定条件を以下に示す。

探針材質：チタンカーバイド

針 間 隔：1 mm

針先半径：40 μ m R

針 圧：100 g/本

なお、比抵抗は磁性層の酸化度を示す指標となる。

比抵抗は、半径30、40、50、60 mmの各々で、角度0°、90°、180°、270°の位置で計16点測定して平均値と分布幅（最大値－最小値）を算出し、表1に示した。この分布幅が小さいほど、膜の面内方向の均一性がよい。

(Fe₃O₄膜厚さ)

蛍光X線分析によりディスク上の各点の膜厚を求めた。

蛍光X線分析におけるFeのカウント数とFe₃O₄膜の膜厚はほぼ比例関係にあるので、Feのカウント数から膜厚を推定できる。

測定箇所は、半径30、40、50、60 mmの各々で、角度0°、90°、180°、

270°の位置で計16箇所であり、平均値と分布幅（最大値－最小値）を算出し、表1に示した。この分布幅が小さいほど、膜厚の面内方向の均一性がよい。

なお、スパッタ時の基板両側の放電の相互干渉を目視にて観察し、その有無を表1に併記した。

表 1

サンプル No.	f ₁ (MHz)	f ₂ (MHz)	f ₁ - f ₂ (MHz)	放電干渉	ρ		膜 厚	
					平均値 (m Ω ・cm)	分布幅 (m Ω ・cm)	平均値 (Å)	分布幅 (Å)
1 (比較)	13.560	13.560	0	有	12.5	5.3	2000	150
2 (比較)	13.560	13.562	0.002	有	12.5	4.1	2000	100
3	13.560	13.563	0.003	無	12.5	1.2	2000	50
4	13.560	13.565	0.005	無	12.5	1.0	2000	35
5	13.557	13.565	0.008	無	12.5	1.0	2000	35
6	13.555	13.565	0.010	無	12.5	1.0	2000	35

表1に示す各 Fe_3O_4 膜を、空气中で310℃にて1時間酸化して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性層とし、磁気特性および電磁変換特性を測定したところ、サンプルNo. 3～6では磁性層面内において均一な特性が得られ、特にサンプルNo. 4～6では、非常に均一な特性が得られた。

以上の実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。

<発明の効果>

本発明によれば、高周波スパッタ法による両面同時スパッタにおいて、厚さおよび特性の均一なスパッタ膜が得られる。

また、両面記録型磁気記録媒体の磁性層形成にこの高周波スパッタ法を適用することにより、厚さおよび磁気特性が均一な磁性層が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第3図は基板ホルダに基板が保持された状態を示す正面図である。

第2図は、第1図のII-II線断面図である。

第4図は、第3図のIV-IV線断面図である。

符号の説明

- 2 … 基板
- 21 … 中心孔
- 3 … 基板ホルダ
- 31 … テーパ部
- 4 … 装填孔
- 41 … 溝
- 42 … 基板-基板ホルダ間隙
- 5 … 栓
- 51 … テーパ部

FIG. 1

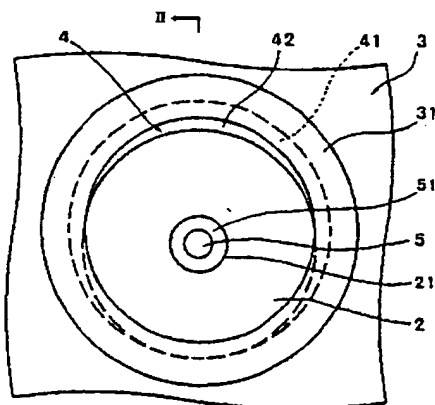


FIG. 2

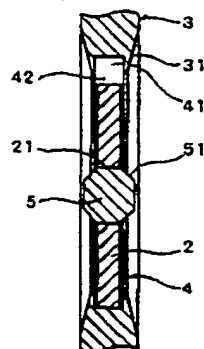


FIG. 3

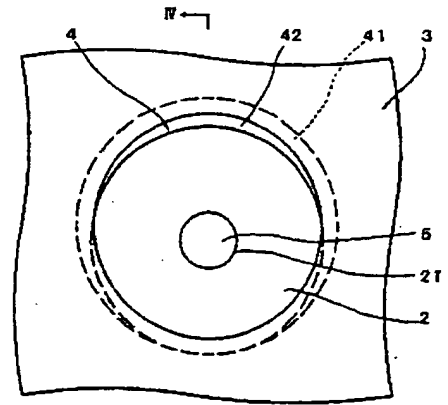
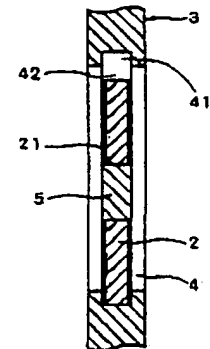


FIG. 4



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成10年(1998)7月28日

【公開番号】特開平3-193872

【公開日】平成3年(1991)8月23日

【年通号数】公開特許公報3-1939

【出願番号】特願平1-332255

【国際特許分類第6版】

C23C 14/40

G11B 5/85

【F I】

C23C 14/40

G11B 5/85 C

手続補正書(自発)

平成 8年12月10日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成 1年特許願第332255号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋一丁目13番1号

名 称 ティーディーケイ株式会社

3. 代 理 人

住 所 〒113

東京都文京区湯島3丁目23番1号

天神弥栄興産ビル3階

☎3839-0367 Fax. 3839-0327

氏 名 (8286)井理士 石 井 陽

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1)明細書第10頁第6行の「得られる。」の後に、改行して以下の記載を加える。

「なお、特開昭52-65898号公報には、スパッタ電圧を制御してFe₃O₄を基板上に直接付着させ、これを大気中で低温酸化させることにより、γ-Fe₂O₃からなる酸化物磁性薄膜を製造する方法が記載されている。

また、特開昭53-3977号公報には、反応性スパッタリング法により形成されたα-Fe₂O₃膜を還元したFe₃O₄膜、あるいは反応性スパッタリング法により直接形成したFe₃O₄膜を、大気中で酸化処理してγ-Fe₂O₃連続薄膜を形成するに際し、スパッタリング・ターゲットにTiおよびCoを添加する方法が記載されている。

また、特開昭58-84419号公報には、比抵抗値が限定された非化学量論比のマグネタイトを反応性スパッタリングにより形成し、これを所定の温度で大気中熱処理することによりγ-Fe₂O₃を形成する方法が記載されている。

また、特開昭59-78518号公報には、FeまたはFe合金をターゲットとし、ArガスまたはArとO₂との混合ガスにH₂Oガスを混入させた雰囲気中で、反応性スパッタリングによりFe₃O₄膜を形成し、この反応性スパッタリング時に不純物ガスであるCOガスの濃度を所定値以下に抑制し、さらに、形成されたFe₃O₄膜を酸化処理してγ-Fe₂O₃膜を形成する方法が記載されている。

上記各公報に記載された発明は、γ-Fe₂O₃を主成分とする連続薄膜型の磁性層を形成する点では本発明と同様であるが、上記各公報には、本発明で限定している高周波スパッタの周波数についての記載はない。」